



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

EP04/11970

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 25 NOV 2004

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03024344.8

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03024344.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 24.10.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Lonza AG  
Muncheinsteinerstrasse 38  
4052 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zur Herstellung von 6,6,6-Trihalo-3,5-dioxohexansäureestern.

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C07C67/00

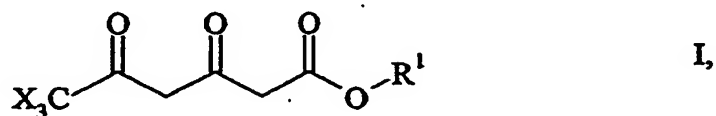
Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

## Beschreibung

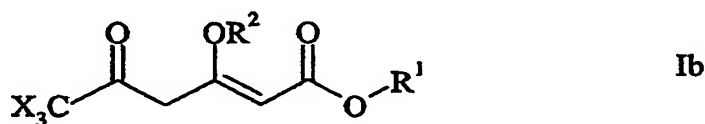
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6,6,6-Trihalo-3,5-dioxohexansäureestern der Formel

5



sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere  
oder deren Enolether der Formel

10



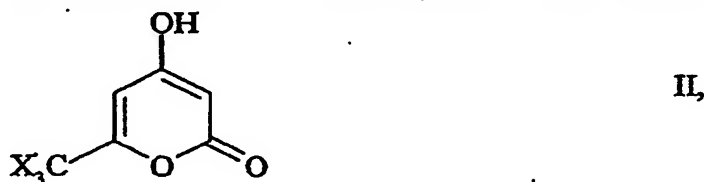
sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin die Substituenten X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom sind und

15

worin  $\text{R}^1$  jeweils Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, sowie  $\text{R}^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl  
oder Benzyl bedeuten, ausgehend von Pyranonen der Formel

20



worin X die oben genannte Bedeutung hat.

6,6,6-Trihalo-3,5-dioxohexansäureethylester der Formel I werden beispielsweise zur  
Herstellung von Herbiziden und Agrochemikalien (JP-A-06-049039) eingesetzt.

25

Bekannte Verfahren zur Synthese von substituierten Tricarbonylverbindungen mit einer  
3,5-Dioxohexansäureester-Grundstruktur gehen beispielsweise von Acetessigsäureethylester  
aus, der in THF mit Benzoesäureethylester in Gegenwart von  $\text{KH}/\text{BuLi}$  (WO-A-94/11361),  
oder in THF mit einem hochsubstituierten 3-Oxopentansäureamid in Gegenwart von

30

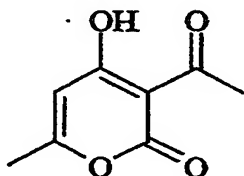
$\text{NaH}/\text{BuLi}$  (WO-A-02/055519) kondensiert wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxohexansäure-*tert*-butylester aus Trifluoressigsäure-(2,2,2-trifluorethyl)ester und Acetessigsäure-*tert*-butylester ist in WO-A-02/02547 offenbart.

- 5 Eine weitere alternative Herstellungsverfahren für substituierte Tricarbonylverbindungen verläuft über die Ringöffnung eines Pyranons, wie beispielsweise der Dehydracetsäure, die mittels  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  in Methanol in 3,5-Dioxohexansäuremethylester übergeführt wird (Batelaan, J.G., *Synthetic Commun.* 1976, 6, 81–83).
- 10 Diese bekannten Methoden haben den Nachteil, dass kostspielige Reagentien wie BuLi verwendet werden.

Aus Solladié, et al., *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, 7, 2371–2379 ist bekannt, dass die Ringöffnung von Dehydracetsäure der Formel

15



20

zur Tricarbonylverbindung möglich ist, jedoch zur Abspaltung des Acetyl-Substituenten führt der zuvor während der Synthese eingeführt wurde. Ein Masseverlust wirkt sich jedoch bei industrieller Prozessführung nachteilig auf die Rentabilität eines Verfahrens aus.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von 6,6,6-Trihalo-3,5-dioxohexansäurealkylestern sowie deren Enolen und Enolethern, das leicht zugängliche Pyrone als Ausgangsverbindungen nutzen kann.
- 25

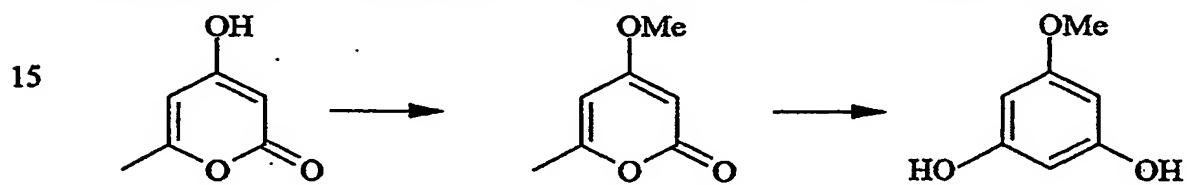
Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäss Patentanspruch 1 gelöst.

Es wurde gefunden, dass Verbindungen der Formel

worin die Substituenten X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom bedeuten, nach Umsetzung der Hydroxygruppe in eine Ethergruppe und nachfolgender Öffnung des Pyranringes mit einem Metallalkoholat abhängig von den weiteren Reaktionsbedingungen Verbindungen der Formel I oder deren Enolether der Formel Ib in guter Ausbeute liefern.

- 5 Das vorliegende Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass bei der Ringöffnung kein Massenverlust entsteht und die Zahl der im Grundgerüst enthaltenen Kohlenstoffatome erhalten bleibt.

- 10 Das erfindungsgemässe Verfahren ist überraschend, da bekannt ist, dass sich 4-Hydroxypyran-2-on durch Umsetzung mit Natriummethanolat nicht in die offenkettige Tricarbonylverbindung überführen lässt, sondern gemäss untenstehender Reaktionsgleichung, zuerst an der Hydroxygruppe methyliert und anschliessend der Pyranonether in ein Phloroglucinderivat übergeführt wird (Effenberger, F. et al., *Chem. Ber.* 1984, 117, 3270–3279).



Die sich im erfindungsgemässen Verfahren ergebende Ringöffnung konnte somit nicht erwartet werden.

20

Die Ausgangsverbindungen der Formel II des erfindungsgemässen Verfahrens sind leicht zugänglich. So lässt sich beispielsweise 4-Hydroxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on durch Umsetzen von Trifluoressigsäure mit Keten herstellen.

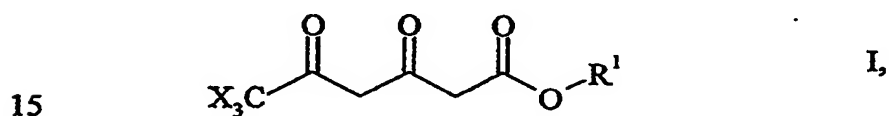
- 25 Unter Alkyl wird hier und im Folgenden insbesondere eine, gegebenenfalls mit Halogen substituierte, lineare oder gegebenenfalls verzweigte Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen verstanden, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, *n*-Butyl, Isobutyl, *sec*-Butyl, *tert*-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl.

- 30 Unter Cycloalkyl wird hier und im Folgenden insbesondere eine cyclische Gruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen verstanden, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl.

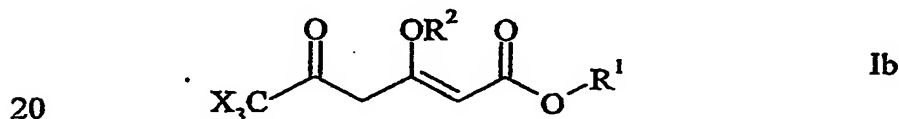
Unter Aryl wird hier und im Folgenden insbesondere eine, gegebenenfalls mit Alkyl und oder Halogen substituierte, aromatische Gruppe mit 6 oder 8 Kohlenstoffatomen verstanden, wie beispielsweise Phenyl, *p*-Tolyl oder Naphthyl.

- 5 Unter Aralkyl wird hier und im Folgenden insbesondere eine mit einer Arylgruppe substituierte Alkylgruppe wie beispielsweise Phenylethyl verstanden, wobei die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält, und die Arylgruppe eine, gegebenenfalls mit Halogen substituierte, aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, 2- oder 3-Furanyl, 2- oder 3-Thiophenyl oder 2-, 3- oder 10 4-Pyridinyl.

In dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



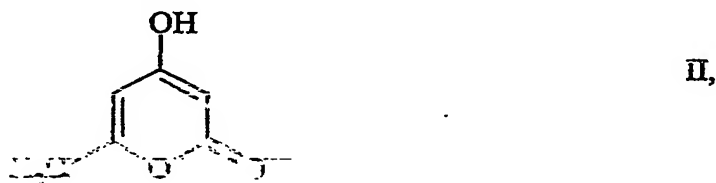
sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere  
oder deren Enolether der Formel

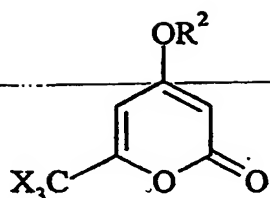


sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin die Substituenten X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom sind und  
worin R<sup>1</sup> jeweils Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, sowie R<sup>2</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Allyl  
oder Benzyl bedeuten,

- 25 werden Verbindungen der Formel





III,

5    worin  $R^2$  und X die genannten Bedeutungen haben,  
      übergeführt und der Pyranonring des Reaktionsproduktes anschliessend durch Umsetzung mit  
      einem Metallalkoholat der Formel  $R^1O^- \frac{1}{n} M^{n+}$ , worin  $R^1$  die oben genannte Bedeutung hat  
      und  $M^{n+}$  ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation und  $n=1$  oder 2 bedeutet, abhängig von den  
      weiteren Umsetzungsbedingungen zu Verbindungen der Formel I oder Ib geöffnet wird.

10

Geeignete Reagenzien für die erfindungsgemässe Herstellung von Verbindungen der Formel  
 III sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methyljodid, Ethylbromid,  
 Methyltosylat, Ethyltosylat, Phenyltosylat, Allylchlorid, Allylbromid, Benzylchlorid oder  
 Benzylbromid.

15

In den Metallalkoholaten der Formel  $R^1O^- \frac{1}{n} M^{n+}$  bedeutet  $M^{n+}$  vorzugsweise  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  
 $Mg^{2+}$  oder  $Ca^{2+}$ .

20

Wenn dem Reaktionsgemisch aus Verbindungen der Formel III nach erfolgter Zugabe des  
 Metallalkoholats eine starke Säure zugesetzt ( $pH < 1$ ) und das Gemisch weiter umgesetzt wird,  
 sind Verbindungen der Formel I und deren Enole erhältlich. Bei diesem Verfahren wird der  
 Rest  $R^2$  abgespalten.

25

Wenn dem Reaktionsgemisch aus Verbindungen der Formel III nach erfolgter Zugabe des  
 Metallalkoholats eine schwache oder gar keine Säure zugesetzt und das Gemisch weiter  
 umgesetzt wird, sind Enolether der Formel Ib und deren Enole erhältlich. Bei dieser  
 Verfahrensvariante bleibt der Rest  $R^2$  erhalten.

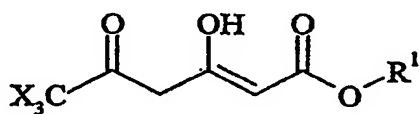
Die Enolether der Formel Ib lassen sich nach Zusatz starker Säuren und unter stark sauren  
 Bedingungen unter Abspaltung des Restes  $R^2$  in schlechten Ausbeuten ebenfalls in  
 Verbindungen der Formel I und deren Enole überführen.

30

Unter starken Säuren werden im erfindungsgemässen Verfahren beispielsweise HCl, HBr, HI,  
 $H_2SO_4$ , Trifluoressigsäure oder Festkörpersäuren wie beispielsweise saure Zeolithe wie  
 H-ZSM-5 oder saure Schichtsilikate verstanden.

Unter schwachen Säuren werden im erfindungsgemässen Verfahren beispielsweise Essigsäure und wässrige verdünnte Säuren von  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder die Zugabe von starken Säuren nach vorheriger Zugabe von Wasser verstanden.

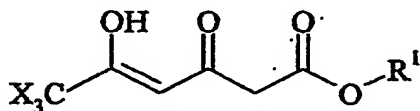
- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen der Formel III in Verbindungen der Formel I übergeführt, worin X Fluor und  $\text{R}^1$   $\text{C}_{1-8}$ -Alkyl bedeutet, wobei der Rest  $\text{R}^2$  abgespalten wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet  $\text{R}^1$   $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist  $\text{R}^1$  Methyl.
- 10 Als Verbindungen der Formel I werden im erfindungsgemässen Verfahren auch die entsprechenden Enole wie beispielsweise der Formeln



Ia' oder

15

(E- und Z-Isomere)



Ia''

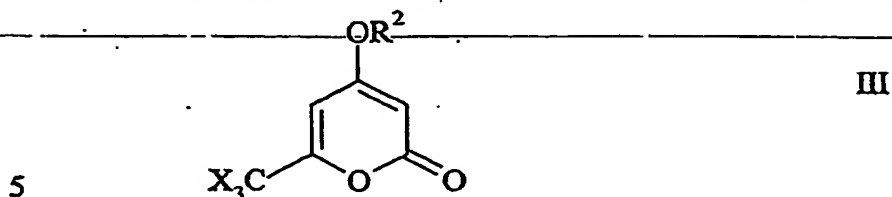
(E- und Z-Isomere)

- 20 einzeln oder als Gemisch verstanden und sind durch die Erfindung mit umfasst. Die Gleichgewichtsverteilung von Verbindungen der Formel Ia zu ihren Enolformen (als E- und Z-Isomere), wird durch verschiedene Einflüsse wie beispielsweise das Lösungsmittel, die Temperatur oder gegebenenfalls durch protonierende oder deprotonierende Zusätze beeinflusst. Nach Kugelrohrdestillation liegt beispielsweise Verbindung Ia mit  $\text{X} = \text{Fluor}$  und
- 25  $\text{R}^1 = \text{Methyl}$  ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur überwiegend als Monoenol der Formel Ia' vor.

Die Enole von Verbindungen der Formel I unterscheiden sich untereinander durch die enolisierbare Carbonylgruppe und die Lage und Orientierung der resultierenden Doppelbindung.

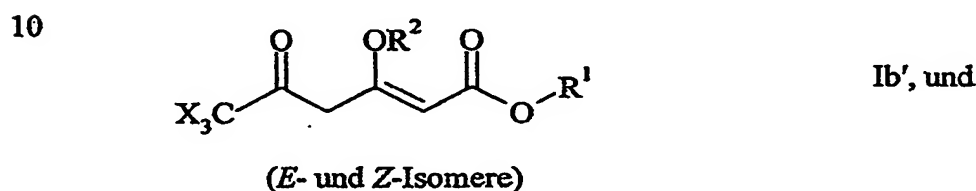


Von der Erfindung mit umfasst sind ebenfalls Verbindungen der Formel

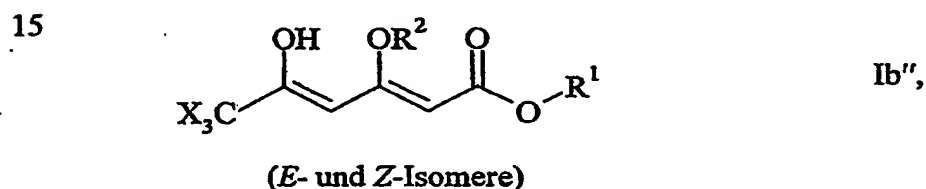


worin X jeweils unabhängig voneinander F, Cl oder Br bedeutet und worin R<sup>2</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist.

Ebenfalls mit von der Erfindung umfasst sind Enolether der Formel



deren Enole wie beispielsweise



worin X jeweils unabhängig voneinander F, Cl oder Br bedeutet, und worin R<sup>1</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ist, sowie worin R<sup>2</sup> Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist.

20 Die Verbindungen der Formel Ib können, ebenso wie die vorstehend beschriebenen Verbindungen der Formel I, als E- und/oder Z-Isomere vorliegen. Abhängig von den äusseren Bedingungen kann allerdings nur noch die Carbonylgruppe an C<sup>5</sup> enolisiert werden. Anzahl und Lage der resultierenden Doppelbindungen an C<sup>2</sup>/C<sup>3</sup> und-/oder C<sup>4</sup>/C<sup>5</sup> entsprechen den E- und Z-Isomeren der Enole der Verbindungen der Formel I.

25

3,3,3-Trihalo-3,5-dioxohexansäurealkylester können nach oben beschriebenem Verfahren aus 4-Methoxy-6-trihalomethyl-pyran-2-onen hergestellt werden. Vorzugsweise wird 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxohexansäuremethylester aus 4-Methoxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on

30 hergestellt.

## Beispiele

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, ohne dass darin eine Einschränkung zu sehen ist.

5

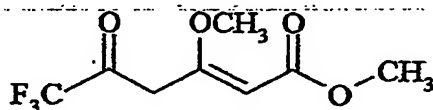
### Beispiel 1

4-Methoxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on (III;  $R^2 = \text{Methyl}$ ,  $X = \text{Fluor}$ )

- Zu einer Lösung von 4-Hydroxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on (3,0 g, 17 mmol) in Aceton (50 mL) wurden Natriumcarbonat (1,35 g, 13 mmol) und Dimethylsulfat (2,17 g, 17 mmol) gegeben. Die Mischung wurde während 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Nach dem Einengen des Filtrats wurden 2,9 g rohes Produkt als braunes Öl erhalten. Durch Kristallisation aus Hexan konnte 4-Methoxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on (2,74 g, 14 mmol, 83%) als farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 61 °C erhalten werden.
- $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7,01 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 5,98 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 3,7 (s, 3H).

### Beispiel 2

- 6,6,6-Trifluor-2-methoxy-5-oxo-2-hexensäuremethylester (Ib;  $R^1 = R^2 = \text{Methyl}$ ,  $X = \text{Fluor}$ )



sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

- Eine Lösung von 4-Methoxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on (2,7 g, 14 mmol) in einer methanolischen Magnesiummethanolatlösung (8,5%  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , 8,36 g, 8 mmol) wurde während 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde eingengt, in Wasser und Ethylacetat aufgenommen und die organische Phase durch Zugabe von verdünnter Salzsäure auf pH 5 gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt, eingengt und

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (Resonanzlinien der Enolform Ib, ohne *E/Z*-Bestimmung):

6,05 (s, 1H), 3,9 (s, 3H), 3,82 (s, 2H), 3,62 (s, 3H).

$^{19}\text{F}$ -NMR (386 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : -76,8.

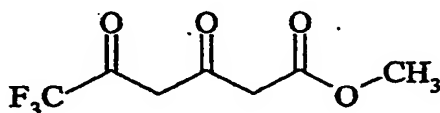
MS: 227  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

5

### Beispiel 3

6,6,6-Trifluor-3,5-dioxohexansäuremethylester (I;  $\text{R}^1 = \text{Methyl}$ ,  $\text{X} = \text{Fluor}$ )

10



sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

Eine Lösung von 4-Methoxy-6-trifluormethyl-pyran-2-on (10 g, 52 mmol) in einer methanolischen Magnesiummethanolatlösung (8,5%  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ , 62,8 g, 61 mmol) wurde während 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter wässriger  $\text{HCl}$  (25,5 g, 250 mmol) versetzt und weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschliessend abgekühlt und unter Vakuum auf ca. 20% des Ausgangsvolumens eingeeengt. Der Rückstand wurde mit jeweils 10 mL Methylenchlorid und Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Kugelrohrdestillation bei 0,04 mbar und ca. 160 °C ergab 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxohexansäuremethylester (2,8 g, 13 mmol, 26%) als leicht gelbes Öl.

20

Daten der Hauptverbindung:

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (Resonanzlinien der Enolform Ia', ohne *E/Z*-Bestimmung):

6,0 (br, 2H), 3,8 (s, 2H), 3,65 (s, 3H).

25

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (Resonanzlinien der Enolform Ia', ohne *E/Z*-Bestimmung):

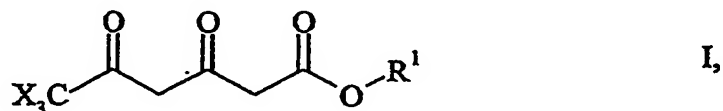
181,6 (s), 167,7 (s), 116,9 (q,  $^1J_{\text{C-F}}$  286 Hz), 95,9 (t), 52,0 (q), 49,7 (t), C-3 nicht erkennbar.

MS: 212 ( $\text{M}^+$ ).

# **Ansprüche:**

## **1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel**

5



sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom bedeutet und worin  $\text{R}^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine

10

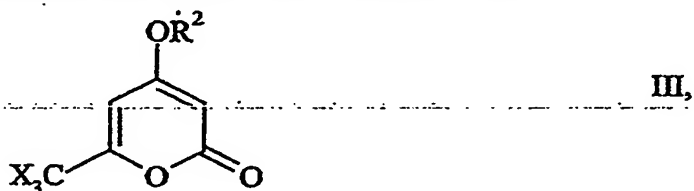
Verbindung der Formel



15

worin X die genannte Bedeutung hat, zunächst durch Reaktion der Hydroxygruppe mit einer Verbindung der Formel  $(\text{R}^2\text{O})_2\text{SO}_2$  oder einer Verbindung der Formel  $\text{Y}-\text{R}^2$ , worin Y Tosyl, Chlor, Brom oder Iod bedeutet und worin  $\text{R}^2$  jeweils die oben genannte Bedeutung hat in eine Verbindung der Formel

20

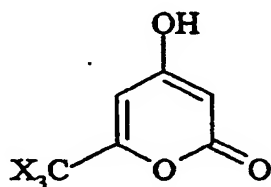


25

worin  $\text{R}^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist und X die genannte Bedeutung hat, übergeführt wird, und diese anschliessend durch Umsetzung mit einem Metallalkoholat der Formel  $\text{R}^1\text{O}^- \frac{1}{n} \text{M}^{n+}$ , worin  $\text{R}^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und  $\text{M}^{n+}$  ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation und  $n = 1$  oder  $2$  bedeutet, und weitere Behandlung mit einer starken Säure zu Verbindungen der Formel I und/oder deren Enole umgesetzt wird.

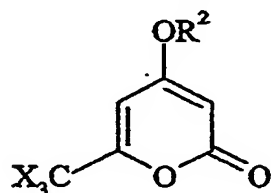
sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin X jeweils unabhängig voneinander F, Cl oder Br und worin  $R^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl, sowie  $R^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel



II,

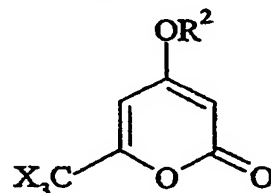
worin X die genannte Bedeutung hat, zunächst durch Reaktion der Hydroxygruppe mit einer Verbindung der Formel  $(R^2O)_2SO_2$  oder einer Verbindung der Formel  $Y-R^2$ , worin Y Tosyl, Chlor, Brom oder Iod bedeutet und worin  $R^2$  jeweils die oben genannte Bedeutung hat in eine Verbindung der Formel



III,

worin  $R^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist und X die genannte Bedeutung hat, übergeführt wird, und diese anschliessend durch Umsetzung mit einem Metallalkoholat der Formel  $R^1O^- \frac{1}{n} M^{n+}$ , worin  $R^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl und  $M^{n+}$  ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation und  $n = 1$  oder  $2$  bedeutet, und gegebenenfalls weitere Behandlung mit einer schwachen Säure zu Enolethern der Formel Ib und/oder deren Enolen umgesetzt wird.

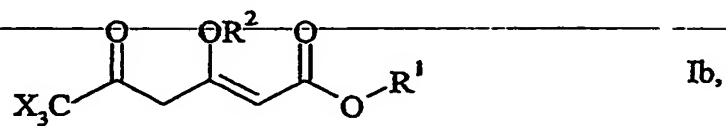
### 3. Verbindungen der Formel



III,

worin X jeweils unabhängig voneinander F, Cl oder Br bedeutet und worin  $R^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist.

## 4. Verbindungen der Formel



5

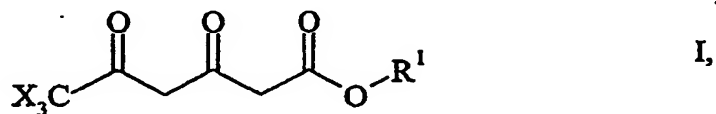
sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom bedeutet, und worin  $\text{R}^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ist, sowie worin  $\text{R}^2$  Alkyl, Cycloalkyl, Allyl oder Benzyl ist.

## Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 6,6,6-Trihalo-3,5-dioxo-hexansäureestern der Formel

5



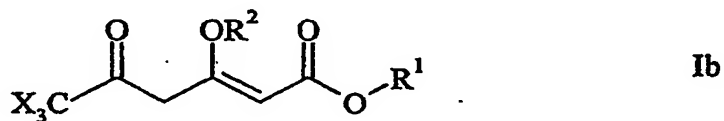
sowie deren Enole und *E*- und *Z*-Isomere

worin X jeweils unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Brom bedeutet, und worin

10  $\text{R}^1$  Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Enolethern der Formel

15



und deren Enole (*E*- und *Z*-Isomere)

worin X und  $\text{R}^1$  die oben genannte Bedeutung haben.

20

25

30

Basel, 21.10.2003

Dr. B. Gallasch

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**